Ueber die durch Destillation aus der Isobutylitaconsäure entstehenden Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

KARL SCHIRMACHER

AUS KIEL.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz (Heitz & Mündel)

1892.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg unter Leitung des Herrn Professors Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seinen mir in so reichlichem Masse zu Teil gewordenen Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0091

Einleitung.

Die drei isomeren Säuren Ita-, Citra-, Mesaconsäure sind seit einer Reihe von Jahren vielen ausführlichen Untersuchungen unterworfen, da unter zweien von ihnen, der Citra und Mesaconsäure Isomerien bestehen, die man sich nach den gewöhnlichen Formeln nicht erklären kann. Für die Itaconsäure nimmt man als Grund der Isomerie eine Strukturverschiedenheit an.

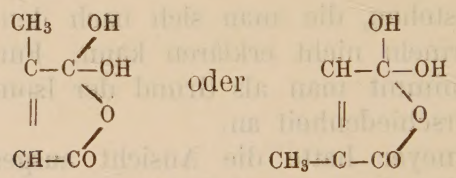
Erlenmeyer hatte die Ansicht ausgesprochen, dass zwischen Fumar- und Maleïnsäure dieselben Beziehungen beständen, wie zwischen Traubensäure und Weinsäure angenommen sind. Markownikoff wollte die Isomerie der Citra und Mesaconsäure dadurch erklären, dass die Mesaconsäure ein Polymeres der Citraconsäure sei, was mit ihrer viel geringeren Reaktionsfähigkeit ganz gut in Einklang stehen würde, eine Annahme, die aber später widerlegt wurde.

Fittig erkannte dann, dass die Isomerieverhältnisse bei diesen beiden Säuren dieselben seien, wie die bei der Fumar- und Maleïnsäure (An. 188, 95).

Bischoff wies darauf die Identität der Methylfumarsäure mit der Mesaconsäure, die der Methylmaleïnsäure mit der Citraconsäure, später auch die Identität der Aethylfumarsäure und Aethylmaleïnsäure mit der Methylmesaconsäure und Methylcitraconsäure nach. Hierdurch wurde Fittigs Ansicht völlig bestätigt.

Fittig erklärte die Isomerie wie bei der Maleïnsäure, so bei der Citraconsäure durch die Annahme freier Valenzen, während die Fumarsäure und die Mesaconsäure eine wirkliche doppelte Bindung besitzen sollten.

Anschütz, der, wie viele Chemiker, mit der Annahme freier Valenzen nicht einverstanden war, stellte für die Citraconsäure eine Dioxylactonformel auf:



Auch mit Hilfe der stereochemischen Anschauungen hat man versucht, diese merkwürdige Isomerie zu erklären. Wie bei der Fumar- und Maleïnsäure soll auch bei der Citraconsäure und Mesaconsäure die Ursache der Isomerie in einer ungleichen räumlichen Lagerung der Atome im Molekül liegen.

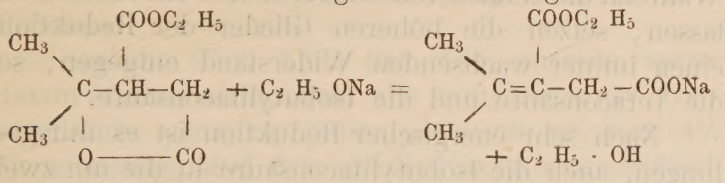
Fittig unternahm es mit seinen Schülern, das Verhalten der Homologen der Citra- und Mesaconsäure eingehend zu studieren; es galt zu untersuchen, ob dieselben physikalischen und chemischen

Beziehungen, wie bei den nicht substituierten Säuren, bei den höheren Gliedern sich vorfänden.

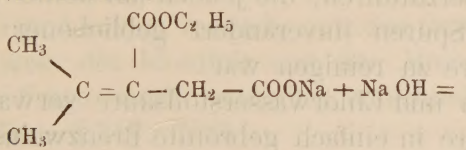
Das Ausgangsmaterial für alle diesbezüglichen Untersuchungen Fittigs waren die substituierten Paraconsäuren. Von diesen gelangte er auf zwei Wegen zu den Homologen der Ita-, Citra-, Mesaconsäure.

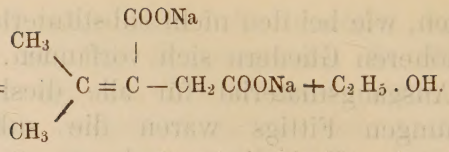
Bei der trockenen Destillation geben diese Paraconsäuren als Hauptprodukte einbasische, ungesättigte Säuren zusammen mit den ihnen isomeren Lactonen, während als Nebenprodukte die entsprechenden Citra- und Itaconsäuren auftreten.

Mit guter Ausbeute geht jedoch eine andere Reaktion vor sich, die zuerst W. Roser (An. 220, 25) im hiesigen Laboratorium, allerdings in ganz anderer Absicht, ausführte. Er liess Natriumäthylat einwirken auf Terebinsäure-Ester und erhielt Teraconsäure; seine Absicht war, eine dem Natracetessig-Ester analoge Verbindung herzustellen, um zu einer substituierten Terebinsäure zu gelangen. Für die Einwirkung des Natriumäthylats auf den Terebinsäure-Ester stellte er folgende Gleichung auf:



Durch Verseifen mit Natronlauge entsteht hieraus die Terebinsäure:





Fittig liess nun Natriumäthylat einwirken auf die substituierten Paraconsäure-Ester; nach dem Verseifen erhielt er die Itaconsäuren; daraus durch Destillation die Anhydride der Citraconsäuren, die mit Wasser in die Säuren übergehen. Diese wieder lassen sich durch Spuren von Brom in die Mesaconsäuren umlagern. Auf diese Weise sind schon dargestellt worden die Methylitaconsäure (An. 225, 41); die Aethylitaconsäure (Glaser, Dissert. Strbg. 1891); die Propylitaconsäure (An. 256. 88, 107); die Isopropylitaconsäure (Burwell Dissert. Strbg. 1892); die Phenylitaconsäure (An. 256, 102); die Isobutylitaconsäure (An. 256, 97); die Dimethylitaconsäure-Teraconsäure (An. 208, 80).

Bei den Untersuchungen sind bereits sehr interessante Unterschiede gefunden worden, so bei der Reduktion und dem Behandeln mit Natronlauge. Während die einfacheren Glieder sich leicht reduzieren lassen, setzen die höheren Glieder der Reduktion einen immer wachsenden Widerstand entgegen, so die Teraconsäure und die Isobutylitaconsäure.

Nach sehr energischer Reduktion ist es mir gelungen, auch die Isobutylitaconsäure in die um zwei Wasserstoffatome reichere Säure, die Isoamylbernsteinsäure, überzuführen, die jedoch auf keine Weise von geringen Spuren unverändert gebliebener Isobutylitaconsäure zu reinigen war.

Brom und Chlorwasserstoffsäure verwandeln die Itaconsäure in einfach gebromte Brenzweinsäure, die

mit Wasser erhitzt Paraconsäure giebt; ebenso geht durch Bromwasserstoff und nachheriges Kochen mit Wasser die Teraconsäure in Terebinsäure über.

Die Propyl- und Phenylitaconsäure geben ebenso behandelt keine, oder nur sehr wenig der entsprechenden Paraconsäure, die Isobutylitaconsäure dagegen ca 10%.

Sehr bemerkenswert ist, dass Burwell (Dissert. 1892) neben der Isopropylitaconsäure noch eine isomere Lactonsäure gefunden hat, deren Bildung er dem Einflusse der Salzsäure zuschreibt, und wohl mit Recht, denn während die anderen Itaconsäuren mit Salzsäure in die gleichen Paraconsäuren, aus welchen sie entstanden sind, übergehen, giebt die Isopropylitaconsäure die isomere Säure.

Bis jetzt sind von den Homologen der Citra- und Mesaconsäure durch Fittig bekannt geworden: Methyl-, Aethyl-, Isopropyl- citra- und -mesaconsäure. Einige der Mesaconsäuren sind schon von Demarçay Ann. chim. phys. [5], 20; 433 beschrieben worden, als Oxytetrin-, pentin-, -hexin-, -isohexin- und -heptinsäuren, jedoch infolge falscher Analysen mit falschen Formeln.

Gorbow (Ber. XXI. Ref. 180) machte später darauf aufmerksam, dass die von Demarçay Oxytetrinsäure genannte Säure identisch sei mit der Mesaconsäure, und dass die Hydroxysäuren identisch wären mit den substituierten Bernsteinsäuren.

Nach ihm erbrachte Cloëz (Bull. soc. chim. [3] 3, 602) auf Grund seiner Versuche mit der Oxytetrisäure den Nachweis der Identität mit der Mesaconsäure.

Diese Frage wurde endgiltig entschieden durch Walden (Ber. XXIV. 2025).

Seine Versuche über das elektrische Leitvermögen der Alkalisalze der betreffenden Säuren, wie besonders die Ueberführung der sogenannten Oxypentinsäure durch Destillation mit Phosphorpentoxyd in das Anhydrid der Methylcitraconsäure machen die Identität der Oxysäuren von Demarçay mit den Mesaconsäuren unzweifelhaft.

Diese Resultate machten es wünschenswert, genauere Kenntnisse über die noch fehlenden homologen Glieder der Citra und Mesaconsäure zu erhalten, um überhaupt zu sehen, wie weit die Isomerie in die höheren Glieder hinaufreicht.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Fittig habe ich daher die Untersuchung der Isobutylitaconsäure und ihrer Isomerien vorgenommen.

Darstellung der Isobutylitaconsäure.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen wurde die schon von Kränker (An. 251, 97—100) beschriebene Isobutylitaconsäure benutzt. Im Allgemeinen hielt ich mich bei der Darstellung derselben an die in der angegebenen Arbeit befolgten Methoden, habe aber gefunden, dass sich die Trennung der Itaconsäure von der Paraconsäure unter gewissen Bedingungen doch mit Chloroform bewerkstelligen lässt.

Die Rückbildung der Paraconsäure ist nicht ganz zu verhindern, aber man hat an der Art, wie die Säuren beim Versetzen ihrer alkalischen Lösung mit Salzsäure ausfallen, einen Anhaltspunkt, ob viel oder

wenig Paraconsäure vorhanden ist. Bei Gegenwart von wenig Paraconsäure ist der Niederschlag sofort ein fester körniger, während im anderen Falle das Gemisch der Säuren als Oel zu Boden fällt und erst bei energischem Schütteln teilweise krystallisiert. In letzterem Falle empfiehlt sich die Trennung mit Hilfe der Calciumsalze, in ersterem die durch Chloroform. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf dem Filter bei 100° getrocknet und dann mit kleinen Mengen Chloroform ausgewaschen. Auf diese Weise lässt sich alle Paraconsäure leicht entfernen, und die grosse Menge der Itaconsäure bleibt auf dem Filter als rein weisse sandige Masse. In der Lösung ist die Paraconsäure gemischt mit wenig Itaconsäure. Letztere ist in reinem Zustande schwer löslich in Chloroform, wird aber, wenn die Paraconsäure zugegen ist, leicht in grösserer Menge von der Lösung derselben aufgenommen. Das Gemisch der Ita- und Paraconsäure kann man durch die Calciumsalze trennen, die letzten Mutterlaugen durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem Wasser.

Eine Säure, die der isomeren Lactonsäure Burwells entsprechen würde, war nicht gebildet worden.

Destillation der Isobutylitaconsäure.

Um die Isobutylcitraconsäure aus der Itaconsäure zu gewinnen, wurden je 10 gr der letzteren der trocknen Destillation unterworfen. Die Masse schmolz unter Wasserabspaltung, wobei sie sich gelb färbte, dann ging eine milchige ungefärbte Flüssigkeit über, die grösstenteils fest wurde. Bei

270—285 % destillierte darauf ein gelbes Oel über, das gesondert aufgefangen wurde, während in dem Kolben eine erhebliche Menge Kohle zurückblieb. Das Oel wurde noch einmal destilliert und ging bei 278°—283° über; es war noch gefärbt, aber da es sich bei der Destillation in sehr erheblicher Weise zersetzte, wurde von weiterem Fraktionieren Abstand genommen und das Oel direkt analysiert.

0,2733 gr gaben 0,6565 CO_2 und 0,1906 H_2O. Berechnet für Isobutylcitraconsäureanhydrid

$C_9 H_{12} O_3$	Gefunden
64,28 % C	65,51 % C
7,14 % H	7,73 % H.

Reines Isobutylcitraconsäure-Anhydrit lag also nicht vor. Da, wie schon oben bemerkt, das Oel sich beim Destillieren stets in beträchtlicher Weise zersetzte, wurde von einer Reindarstellung des Anhydrides abgesehen und das Destillationsprodukt direkt zur Darstellung der Citraconsäure verwendet. Das Anhydrid wurde in einem Kolben mit viel Wasser zusammengebracht und mit demselben so lange destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte. Um ein Gramm Isobutylcitraconsäure in dieser Weise überzutreiben, war über ein Liter Wasser erforderlich. Ein Teil der Säure destillierte als Anhydrid über, das sich am Boden des Gefässes als gelblich gefärbtes Oel ansammelte und sich selbst nach längerem Stehen nicht in dem überstehenden kalten Wasser auflöste. Dieses Verhalten des Anhydrides rührte von der Beimengung eines gleichzeitig mit demselben übergehenden gelbgefärbten Oeles her, das weder in kaltem noch in warmem Wasser, noch in Alkalien

löslich war, neutral reagierte und einen intensiven Geruch besass; für eine eingehende Untersuchung war jedoch die Menge desselben zu gering. Augenscheinlich war dieser Körper dem oben analysierten Anhydrid beigemischt und bedingte den hohen Prozentgehalt an Kohlenstoff.

Das saure Destillat wurde mit Barytwasser genau neutralisiert, das ungelöste Oel abfiltriert und die Lösung eingedampft. In der Wärme begann sich bald ein Salz auszuscheiden, das sich bei weiterer Konzentration sehr vermehrte. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft und das ausgeschiedene Salz mit kaltem Wasser behandelt. Um es ganz wieder in Lösung zu bringen, waren grosse Mengen Wasser erforderlich, aus denen es sich beim Erhitzen wieder abschied. Rasch filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen, wurde es als eine weisse sandige Masse von krystallinischem Aussehen erhalten.

Aus dem wässrigen Destillationsrückstande schied sich beim Erkalten eine Krystallmasse aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein war und den Schmelzpunkt der Isobutylitaconsäure zeigte.

Isobutylcitraconsäure.

Das so gereinigte Baryumsalz wurde in Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit mit reinem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Säure liess beim Verdunsten im Vakuum ein schwach gelb gefärbtes Liquidum zurück, das allmählich zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde mit Lygroïn gewaschen und nach dem Trocknen im

Exsiccator auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Je nachdem man langsam oder rasch die Temperatur steigerte, schmolz sie zwischen 75°1/2 und 80°.

Die neue Säure ist sehr leicht löslich in Chloroform und kann aus diesem durch Zusatz von Lygroïn in schönen Krystallblättchen erhalten werden, die aber nicht messbar sind.

Die Analyse gab für die Formel $C_9 H_{14} O_4$ passende Zahlen.

0,2515 gr Säure gaben 0,5346 CO_2 und 0,1708 $H_2 O$

Gerechnet für $C_9 H_{14} O_4$	Gefunden
58,06 % C	57,97 % C
7,53 % H	7,55 % H.

Von Wasser wird sie sehr leicht aufgenommen und krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vakuum in harten Krystallen heraus. An der Luft und im Vakuum ist sie beständig und zerfliesst nicht. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die reine Säure ist beständig bei gewöhnlicher Temperatur; unreine Säure dagegen zerfällt leicht in Wasser und Anhydrid. Dieses ist in Wasser schwer löslich, löst sich aber, wenn es der Säure beigemengt ist, mit dieser in wenig Wasser klar auf. Fügt man darauf mehr Wasser hinzu, so tritt Trübung und Abscheidung des Anhydrides ein, welches sich beim Schütteln und Stehen allmählich wieder löst. Die Säure ist identisch mit derjenigen, die Herr Weil im hiesigen Laboratorium durch trockne Destillation der Isobutylparaconsäure gewonnen hat. Sie schmelzen beide gleich, zeigen dieselbe Löslichkeit und Flüchtigkeit mit Wasser und bilden dieselben Salze.

Beim obigem Versuche war die Isobutylitacon-

säure sehr schnell destilliert worden, von 10 gr wurden 7 gr Isobutylitaconsäure und nur etwas über 1 gr der Isobutylcitraconsäure gewonnen. In der Folge wurde deshalb langsamer destilliert, wodurch die Ausbeute an Isobutylcitraconsäure etwas gesteigert werden konnte; dagegen ist die Menge der Zersetzungsprodukte eine erheblich grössere.

Die Ausbeute an Isobutylcitraconsäure stieg nie über 17—18%.

Salze der Isobutylcitraconsäure.

Baryumsalz.

Das Salz wurde wie oben bei der Darstellung der Isobutylcitraconsäure erhalten und bildete nach erneutem Auflösen in viel kaltem Wasser und Ausfällen in der Wärme ein weisses krystallinisches Pulver, das sich nach dem Trocknen nur schwer mit Wasser benetzen liess.

Bei 130° getrocknet verlor es kein Wasser.

0,3663 gr des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,2644 Ba SO_4.

Berechnet für $C_9 H_{12} O_4 Ba$	Gefunden
42,67 % Ba	42,44 % Ba.

Calciumsalz.

Dasselbe ist dem Baryumsalz ausserordentlich ähnlich und scheidet sich beim Kochen der Lösung ebenfalls in pulverig krystallinischer Form ab; in kaltem Wasser ist es noch schwerer löslich, als das Baryumsalz.

0,2142 gr verloren bei 130° 0,0007 gr H_2O und gaben 0,1285 Ca SO_4

Berechnet für $C_9 H_{12} O_4 Ca$	Gefunden
17,85 % Ca	17,73 % Ca.

Silbersalz.

Die Säure wurde in wässriger Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und mit salpetersaurem Silber versetzt. Sogleich fiel ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig. Von heissem Wasser wird es nicht gelöst und scheint sich bei längerem Erhitzen mit demselben zu zersetzen. Nachdem es im Luftbade auf 50° erwärmt worden war, wurde es direkt zu einer Analyse verwendet.

0,2160 gr Salz gaben 0,1165 gr Ag, 0,2142 CO_2 und 0,0599 gr H_2O

Berechnet für $C_9 H_{12} O_4 Ag_2$	Gefunden
54,00 % Ag	53,95 % Ag
27,00 % C	26,99 % C
3,00 % H	3,07 % H.

Da die Ausbeute an Isobutylcitraconsäure immer nur eine so geringe war, musste die Isobutylitaconsäure viel beständiger sein, als die unsubstituirte Itaconsäure, und bei der Destillation grösstenteils in Form ihres eigenen Anhydrids übergehen.

Um dieses eventuell zu isolieren, wurde folgender Versuch gemacht. 8,5 gr Isobutylitaconsäure wurden bei vermindertem Drucke über freier Flamme bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich reichlich Wasser unter Aufschäumen abspaltete, das mit einer zweiten Flamme gänzlich aus dem Destillierkölbchen und dem Destillierrohre in die Vorlage übergetrieben wurde. Die Vorlage wurde jetzt gewechselt und an Stelle der freien Flamme ein Paraffinbad verwendet; nun destillierte bei einem Drucke von 20 $\frac{m}{m}$ und einer Temperatur des Bades, die zwischen 200° und 205°

konstant gehalten wurde, ein helles Oel über, aus dem sich nach einiger Zeit in der Vorlage Krystalle abschieden.

Um von etwa unverändert mit überdestillierter Isobutylitaconsäure zu befreien, wurde das ganze Destillat mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Dieser nahm die grösste Menge sehr leicht auf, liess aber am Boden die ausgeschiedenen Krystalle ungelöst zurück, die sich nach dem Abfiltrieren durch ihren Schmelzpunkt als Isobutylitaconsäure auswiesen.

Die Lösung in Schwefelkohlenstoff wurde auf ein flaches Uhrglas gebracht und das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet.

Das Anhydrid blieb als ein helles gelblich gefärbtes Oel zurück, das sich in Chloroform, Aether, und Alkohol in jedem Verhältnis, in Lygroïn dagegen nicht löste. Trotz aller Versuche gelang es nicht, aus Chloroform und Lygroïn eine Krystallisation zu erzielen. Es war möglich, dass das Anhydrid der Isobutylitaconsäure auch bei der Destillationstemperatur im Vakuum sich teilweise schon in das Anhydrid der Citraconsäure umgelagert haben konnte. Um hierüber Aufschluss zu gewinnen, wurden 2 gr des obigen Oeles der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, um die Menge des eventuell vorhandenen Isobutylcitraconsäure-Anhydrides festzustellen. Die übergehende Flüssigkeit reagierte sauer und mit Hülfe des Baryumsalzes konnten aus dem Destillat 0,3 gr Isobutylcitraconsäure gewonnen werden, während der Rückstand im Kolben nach dem Eindampfen 1,6 gr Itaconsäure ergab Die Isobutylitaconsäure geht also bei der Destillation im Vakuum grösstenteils in

ihr Anhydrid über, von dem nur eine geringe Menge sich in das Isobutylcitraconsäure-Anhydrid umlagert; nebenher wird noch ein kleiner Teil der Säure unverändert mit übergerissen.

Isobutylmesaconsäure.

Als Glaser das Verhalten seiner Aethylcitraconsäure gegen Brom untersuchte, bemerkte er, dass die Säure, anstatt Additions- oder Substitutionsprodukte zu bilden, sich zu 50% in der isomere Aethyl-Mesaconsäure umlagerte, die er nach der Fittig'- und Landolt'schen Methode bereits aus der Aethylcitraconsäure durch Behandeln mit Salpetersäure, aber in sehr geringer Ausbeute, erhalten hatte.

Einen dieser interessanten Umlagerung analogen Vorgang hatte man schon vor längerer Zeit bei der Fumar- und Meleïnsäure bemerkt; letztere geht beim Behandeln mit Brom zuerst zum Teil in die isomere Fumarsäure über, während der andere Teil zwei Halogenatome anlagert und die Isodibrombernsteinsäure liefert; die zuerst entstandene Fumarsäure wird erst nach einiger Zeit unter Anlagerung zweier Bromatome in die Dibrombernsteinsäure übergeführt.

Die Isobutylcitraconsäure wurde ebenfalls mit Brom behandelt, um zu untersuchen, ob nicht auch hier eine solche Umlagerung einträte.

Sie wurde in Chloroform gelöst, mit einigen Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt und in das direkte Sonnenlicht gestellt.

Kurze Zeit blieb die Lösung klar; dann aber traten vornehmlich an der direkt von den Sonnen-

strahlen getroffenen Seite des Gefässes weisse Flocken auf, die sich schnell vermehrten und die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Die Krystallmasse wurde rasch abfiltriert und auf dem Filter gut mit ganz reinem Chloroform ausgewaschen. Das Filtrat schied im Sonnenlicht sofort wieder Krystalle aus, aber langsamer, weshalb noch einige Tropfen der Bromlösung hinzugesetzt wurden. Sehr bald schied sich noch eine ziemlich beträchtliche Menge aus, die wieder abfiltriert und mit Chloroform gewaschen wurde. Das Filtrat wurde wieder in derselben Weise behandelt, bis keine Abscheidung mehr eintrat. Wie ein Versuch zeigte, war die rein weisse getrocknete Krystallmasse bromfrei und schmolz glatt bei 205° bis 206° ohne jede Zersetzung. In kaltem Wasser ist die neue Säure fast ganz unlöslich, von heissem wird sie in grösserer Menge aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten in schön seideglänzenden Blättchen aus. Kühlt man die wässerige Lösung rasch ab, so fällt die Säure in kleinen Nädelchen aus. Eine Verbrennung der reinen aus Wasser krystallisierten Säure ergab Folgendes:

0,2725 gr der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5737 CO_2 und 0,1888 H_2O

Berechnet auf $C_9 H_{14} O_4$	Gefunden
C = 58,06 %	58,05 % C
H = 7,52 %	7,78 % H.

Die Isobutylmesaconsäure ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer dagegen in kaltem Wasser und unlöslich in Chloroform und Benzol.

Baryumsalz.

Die Säure wurde in der Wärme in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryum neutralisiert. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Es trat erst eine Abscheidung von Salz ein, als fast die ganze Wassermenge verdunstet war, und diese Salzhaut löste sich beim Erkalten wieder ganz auf. Bei weiterem Eindampfen trat alsbald wieder eine Salzhaut auf, die aber beim Erkalten ganz wieder in Lösung ging.

Beim Verdunsten der Lösung des Salzes an der Luft blieb dieses erst nach völliger Entfernung des Wassers als amorphe Masse am Boden zurück.

Schliesslich erwies sich der Alkohol als ein geeignetes Mittel, um das Salz in einer Form zu erhalten, die es der Analyse zugänglich machte. Aus der wässerigen Lösung fällt nämlich Alkohol das Salz in Form eines weissen, sehr feinen Pulvers aus, das sich langsam am Boden absetzt. Abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen, verlor das an der Luft getrocknete Salz beim Erwärmen auf 130° ein Molekül Krystallwasser.

0,3220 gr verloren bei 130° 0,0169 gr H_2O und gaben 0,2210 $BaSO_4$

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Ba + 1\ H_2O$		Gefunden	
Ba	42,67 %	Ba	42,57 % (auf wasserfreies
1 H_2O	5,31 %	1 H_2O	5,24 % Salz berechnet).

Calciumsalz.

Es wurde auf dieselbe Weise, wie das Baryumsalz dargestellt und ist diesem ausserordentlich ähnlich.

Eine Analyse gab Folgendes:

0,2577 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° — 0,0189 H_2O und gaben 0,1435 gr $CaSO_4$

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Ca$		Gefunden	
Ca	17,85 %	Ca	17,67 % (auf wasserfreies
1 Mol. H_2O	7,33 %	1 H_2O	7,43 % Salz berechnet).

Silbersalz.

Die Säure wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel sofort ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der ziemlich lichtbeständig war. Er wurde rasch filtriert, ausgewaschen und im Exsikkator bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Das Salz ist in Wasser nur schwer löslich.

0,2434 gr des trocknen Salzes gaben 0,2401 CO_2 — 0,0693 H_2O und 0,1313 Ag.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Ag_2$	Gefunden
27 % C	26,89 % C
3 % H	3,16 % H
54 % Ag	53,94 % Ag

Ueberführung der Isobutylcitraconsäure in die Isobutylitaconsäure.

Um zu sehen, ob die Isobutylcitraconsäure sich beim Kochen mit Wasser in die Isobutylitaconsäure umlagert, wurden 0,84 gr. Isobutylcitraconsäure mit etwa 150 cc Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler 6 Stunden gekocht und darauf die unverändert gebliebene Isobutylcitraconsäure mit Wasserdämpfen abdestilliert, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte.

Der grösste Teil der angewandten Citraconsäure ging unverändert über, der Rückstand im Kolben reagierte aber noch sauer; es musste also eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure gebildet sein.

Der Kolbeninhalt wurde filtriert und wiederholt mit geringen Mengen Wasser eingedampft, um mit Sicherheit alle Isobutylcitraconsäure zu entfernen. Es blieb eine sehr geringe Menge eines hellen Syrups in dem Schälchen zurück, der auf Zusatz einer Spur Itaconsäure bald erstarrte. Mit Aether aufgenommen blieb die Masse beim Verdunsten desselben krystallisiert zurück und zeigte den Schmelzpunkt der Isobutylitaconsäure. Die Quantität war indess so gering, dass sich nichts anderes als die Schmelzpunktbestimmung damit ausführen liess.

Um zu erfahren, ob bei Temperaturen über 100° eine vollständige Umwandlung stattfindet, wurden 0,5 gr Isobutylcitraconsäure mit 20 cc Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und längere Zeit zunächst auf 120° erhitzt; beim Erkalten schied sich jedoch selbst nach längerem Stehen keine Säure aus; auch nach einem Erhitzen der Röhre auf 140° war beim Erkalten keine Krystallbildung zu erkennen.

Deshalb wurde die Temperatur auf 160° gesteigert und fast 2 Tage erhitzt. In der Kälte schied sich nun bald ein Niederschlag ab, der unschwer als Isobutylitaconsäure zu erkennen war. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser destilliert, wobei nur Spuren einer flüchtigen Säure übergingen.

Deshalb wurde die Destillation bald unterbrochen und der Kolbeninhalt filtriert und eingedampft. Es konnte fast die ganze Menge der oben

angewendeten Isobutylcitraconsäure als Isobutylitaconsäure zurückgewonnen werden. Die Umwandlung war also in diesem Falle beinahe eine vollständige.

Umlagerungsversuche mit Natronlauge.

1 gr Isobutylcitraconsäure wurde in einem Kupferkolben mit 150 cc 10% Natronlauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Kolbeninhalt in einen Schüttelcylinder gebracht, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Der Aether-Rückstand erstarrte sogleich und wurde der Destillation mit Wasser unterworfen, um etwa unverändert gebliebene Isobutylcitraconsäure überzutreiben. Das Destillat reagierte sehr bald neutral. Aus dem stark eingedampften Rückstande im Kolben begannen sich beim Erkalten Krystalle auszuscheiden, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Isobutylitaconsäure auswiesen; so wurden 0,93 gr Itaconsäure erhalten, während das Destillat nur eine Spur eines in heissem Wasser schwer löslichen Baryumsalzes gab.

Eine Bildung von Isobutylmesaconsäure konnte nicht nachgewiesen werden; dabei ist aber zu bedenken, dass sie, wenn nur ein geringer Prozentsatz davon entstanden war, im Reaktionsprodukt neben der grossen Menge von Itaconsäure um so leichter übersehen werden konnte, als überhaupt nur eine kleine Quantität von Citraconsäure zu dem Versuche angewendet worden war.

Isobutylitaconsäure mit Natronlauge.

0,8 gr Isobutylitaconsäure wurden mit Natronlauge genau so behandelt, wie die obige isomere Säure. Isobutylcitraconsäure war nicht gebildet worden, denn das wässerige Destillat des Aether-Auszuges war neutral, ebenfalls gelang es nicht, eine andere Säure aufzufinden, dagegen wurde die ganze Menge Itaconsäure zurückgewonnen.

Isobutylmesaconsäure mit Natronlauge.

Ein Versuch mit 2 gr Säure, die mit 100 cc 10% Natronlauge 12 Stunden gekocht wurden, ergab kein befriedigendes Resultat. Der Aether-Auszug enthielt keine mit Wasser flüchtige Säure und nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Baryum schied sich beim Erwärmen der filtrierten Lösung nur sehr wenig eines schwer löslichen Salzes aus; die Menge der daraus in Freiheit gesetzten Säure war zu gering, als dass eine nähere Untersuchung möglich war. Weitaus die grösste Menge der Isobutylmesaconsäure war unverändert geblieben.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2 gr der Säure in einem Kupferkolben mit 200 cc. 20 % Natronlauge 30 Stunden gekocht, die ganze Masse nach dem Erkalten angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine krystallisierte Masse zurück, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht löste. Sie wurde einer Destillation mit Wasser unterworfen, um zu sehen, ob Isobutylcitraconsäure gebildet sei; das Destillat reagierte jedoch völlig neutral. Der Rückstand mit Barytwasser neu-

tralisiert, gab beim Erwärmen sofort ein schwer lösliches Salz, aus dem durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausschütteln mit Aether reine Isobutylitaconsäure gewonnen wurde. Die Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Isobutylitaconsäure aus der Isobutylparaconsäure.

Bei weiterem Eindampfen der Salzlösungen konnte noch mehr von diesem schwer löslichen Salze erhalten werden. Schliesslich jedoch zeigte die aus den letzten Ausscheidungen erhaltene Säure nicht mehr den richtigen Schmelzpunkt, sondern einen unregelmässigen, fast um 10° niedriger liegenden.

Aus der Mutterlauge wurde nun die Säure in Freiheit gesetzt und mit der obigen unregelmässig schmelzenden Portion vereinigt. Aus diesem Gemenge liessen sich durch fraktionierte Krystallisation die Itaconsäure und Mesaconsäure von einander trennen.

Im Ganzen wurden 1,2 gr Isobutylitaconsäure gewonnen und 0,6 gr Mesaconsäure zurückerhalten.

Die Umwandlung der Isobutylmesaconcäure in die isomere Isobutylitaconsäure scheint bei weitem nicht so glatt vor sich zu gehen, wie bei der Isobutylcitraconsäure.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Isobutylitaconsäure.

2 gr Isobutylitaconsäure wurden mit bei 0° gesättigter rauchender Bromwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschmolzen und unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach längerer Zeit hatte sich aber das Aussehen der ungelöst bleibenden Krystalle durchaus nicht verändert,

und deshalb wurde die Röhre in einem Wasserbade einer Temperatur von 100 ° 12 Stunden lang ausgesetzt, wobei schliesslich die Säure unter starker Braunfärbung in Lösung ging, beim Erkalten aber zum Teil wieder ausfiel. Das Rohr wurde geöffnet, die Krystalle abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und das stark gefärbte Filtrat über Schwefelsäure und neben Kalihydrat in einen Exsikkator gestellt, der dann evakuiert wurde.

Die abfiltrierten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert und erwiesen sich als Isobutylitaconsäure.

Aus dem Filtrate schieden sich im Vakuum, als fast alles Wasser verdunstet war, kleine Blättchen aus, die sich leicht in Chloroform lösten und daraus durch Lygroinzusatz wieder auskrystallisierten. Wahrscheinlich waren sie Isobutylitamonobrombrenzweinsäure, das mutmassliche Zwischenprodukt; da dieses aber für uns kein näheres Interesse hatte, wurden die Blättchen einfach mit Wasser zusammengebracht und damit am Rückflusskühler 4 Stunden gekocht. Es entwich Bromwasserstoff, und nach dem Erkalten krystallisierte aus der filtrierten klaren Lösung auf Zusatz einer Spur Paraconsäure, diese in der für sie so hoch charakteristischen Form heraus. Sie war nach einmaligem Umkrystallisieren fast rein weiss und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 124° bis 125°.

Da Burwell glaubt, die Entstehung seiner isomeren Lactonsäure der Einwirkung von conc. Chlorwasserstoffsäure zuschreiben zu müssen, so wurden, um eventuell auch hier zu einer analogen Säure zu gelangen, 2 gr Isobutylitaconsäure genau auf die obige Weise mit conc. Salzsäure behandelt.

Hier fand jedoch bei 100° noch keine Einwirkung der Salzsäure auf die Itaconsäure statt, und die Temperatur musste auf 160° gesteigert werden, bis die Säure ebenfalls unter starker Braunfärbung in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich eine ziemlich grosse Menge eines krystallisierten Körpers aus, der nach dem Oeffnen der Röhre abfiltriert wurde und sich nach einmaligem Umkrystallisieren als Isobutylitaconsäure auswies.

Das stark gefärbte Filtrat wurde im Vakuum über Schwefelsäure und neben Kalihydrat zur Trockne verdunstet. In ähnlicher Weise wie oben schieden sich auch hier Blättchen aus, die ebenfalls direkt mit Wasser gekocht wurden. Da die Lösung noch stark gefärbt war, wurde sie mit Tierkohle ausgekocht. Nach dem Filtrieren schied die noch schwach braun gefärbte Lösung beim Erkalten ölige Tropfen aus, die auf Zusatz einer Spur Paraconsäure sogleich erstarrten und nach dem Umschütteln die Flüssigkeit in Form kleiner Blättchen breiartig erfüllten. Diese wurden abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Sie stellten eine grossblätterige glänzende Krystallmasse dar, die genau denselben Schmelzpunkt wie die Isobutylparaconsäure zeigte. Eine isomere Lactonsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die drei isomeren Säuren.

Aus der gewöhnlichen Itaconsäure und ihren Isomeren entsteht schon bei der Reduktion in der Kälte glatt die Brenzweinsäure.

Ebenso nehmen die entsprechenden Methyl-,

Aethyl-, Phenyl-, Propylverbindungen, erstere drei leicht, letztere schwerer, je zwei Atome Wasserstoff auf.

Wenn nun die bisher untersuchten drei Säuren Isobutylita-, -citra- und -mesaconsäure wirklich Homologe der Ita, Citra-, Mesaconsäure waren, so mussten sie bei der Reduktion die Isoamylbernsteinsäure geben.

Die Reduktion mit Natriumamalgam ausgeführt, verlief in alkalischer Lösung bei keiner der drei Säuren glatt. Die Isobutylcitraconsäure wurde in geringer, die Isobutylmesaconsäure in grösserer Menge unverändert zurückerhalten, während die Isobutylitaconsäure so gut wie gar nicht verändert wurde.

In saurer Lösung gelang es in kürzerer Zeit, bei der Citraconsäure schon in der Kälte, bei der Mesaconsäure in der Wärme, eine völlige Reduktion herbeizuführen; die Itaconsäure setzte jedoch der Anlagerung zweier Wasserstoffatome auch jetzt noch einen sehr energischen Widerstand entgegen. Erst nach wochenlangem Behandeln mit Natriumamalgam in der Wärme und in saurer Lösung gelang es, sie bis auf eine geringe Menge in die gesättigte Säure zu verwandeln.

Bei der Reduktion der Isobutylita- und mesaconsäure in der Wärme trat, wenn die Flüssigkeit stark sauer war, wie bei den niederen Homologen ein nicht unangenehmer Geruch auf, während sich zugleich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ansammelte, das aber, sobald die Flüssigkeit alkalisch wurde, wieder verschwand.

Reduktion der Isobutylitaconsäure.

5 gr reine Isobutylitaconsäure wurden in wenig Wasser suspendiert, mit Hülfe von etwas Natriumamalgam gelöst und dann mit 5 kgr Amalgam, die nach und nach zugesetzt wurden, 14 Tage auf dem Wasserbade digeriert; hierbei wurde die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure immer sauer gehalten.

Sehr bald trat ein intensiver esterartiger Geruch auf, während sich gleichzeitig auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen abschieden, die aber immer wieder verschwanden, wenn die Lösung alkalisch wurde.

Nach Ablauf der 14 Tage wurde von dem Quecksilber abgegossen und die saure Lösung mit Aether extrahiert.

Beim Abdestillieren desselben blieb in dem Kolben eine schwach gelb gefärbte ölige Masse zurück, die auch nach längerer Zeit nicht erstarrte und obigen eigentümlichen Geruch besass. Um von eventuell gebildeten flüchtigen Verbindungen zu befreien, wurde die ganze dickflüssige Masse der Destillation mit Wasser unterworfen.

Das Destillat war eine milchig getrübte Flüssigkeit und besass den intensiven Geruch, reagierte aber völlig neutral. Als nur noch reines Wasser überging, wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb in dem Kölbchen ein öliger Körper zurück, der nicht erstarrte, sich weder in heissem noch kaltem Wasser, noch Alkalien löste und neutral raegierte; die geringe Menge desselben liess eine nähere Untersuchung nicht zu.

Der Kolbeninhalt wurde stark eingedampft und im Vakuum von den letzten Mengen Wasser befreit. Es blieb ein dicker kaum beweglicher Syrup zurück, der allmählich zu einer harten Masse erstarrte.

Wie eine Schmelzpunktbestimmung ergab, war kein einheitliches Produkt entstanden; die Probe begann schon bei 70° weich zu werden, während sie bei 100° noch feste Partikelchen enthielt.

Augenscheinlich lag ein Gemenge von reduzierter und unveränderter Itaconsäure vor. Den Versuchen, diese beiden von einander zu trennen, stellten sich nicht unerhebliche Schwierigkeiten in den Weg; die Eigenschaften der Isobutylitaconsäure wurden durch die der durch Reduktion aus ihr dargestellten Säure völlig modifiziert; ferner liess das fast gleiche Verhalten der Salze beider Säuren eine vollständige Trennung dieser nicht zu.

Versuche, durch eine etwa verschiedene Löslichkeit in Lösungsmitteln die eine Säure aus dem Gemische zu entfernen, erwiesen sich als erfolglos.

Das Gemisch löste sich völlig in Chloroform, Benzol und Wasser auf und krystallisierte erst nach gänzlicher Vertreibung des Lösungsmittels wieder heraus.

Eine mit Lygroïn versetzte Lösung des Gemisches in Chloroform schied nach einiger Zeit einen krystallisierten Körper aus, der zum grössten Teile aus Isobutylitaconsäure bestand.

Die Hoffnung, dass jetzt die Itaconsäure ganz oder doch grösstenteils entfernt sei, erwies sich als trügerisch, denn die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystallisationen zeigten denselben Schmelzpunkt, wie das ganze Gemenge vorher.

Eine Trennung durch Lösungsmittel war augenscheinlich nicht möglich, und daher musste versucht werden, mit Hülfe der Salze eine solche zu bewerkstelligen.

Da aber die Isoamylbernsteinsäure — als solche war die durch Reduktion der Isobutylitaconsäure entstandene Säure wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit anzusehen — und ihre Salze noch nicht bekannt waren, so schien es zunächst geboten, diese Säure auf synthetischem Wege darzustellen, um sie und ihre Eigenschaften, wie die ihrer Salze festzustellen.

Synthese der Isoamylbernsteinsäure.

Gleiche Moleküle Malonsäureester und Natriumæthylat in alkoholischer Lösung wurden zusammengegeben und darauf ein Molekül Isoamylbromid hinzugesetzt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde noch eine Stunde am Kühler auf 100° erwärmt, dann der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstande mit Wasser das Bromnatrium entfernt.

Der sich auf der Oberfläche des Wassers absetzende Ester wurde direkt nach dem Abheben unter gewöhnlichem Luftdruck fraktioniert, da die Zersetzung nur eine relativ sehr geringe war. Nach zweimaligem Fraktionieren lag der Siedepunkt desselben konstant bei 245°. Die Ausbeute an reinem nur schwach gelb gafärbten Ester betrug 40% der theoretischen Menge. Es hatten sich ziemlich grosse Mengen von Nebenprodukten, besonders höher siedenden gebildet, von denen ein Teil wohl der Diisoamylmalonester war.

Isoamylaethantricarbonsäure.

Zur Darstellung der dreibasischen Säure wurden gleiche Moleküle Isoamylmalonester und in absolutem Alkohol gelösten Natriumæthylats gemischt und mit einem Moleküle Monochloressigester versetzt.

Sofort trat eine heftige Reaktion ein, nach deren Aufhören das Gemisch noch 2 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde.

Es war anzunehmen, dass der entstandene Isoamylæthantricarbonsäureester sich in erheblicher Weise bei der Destillation zersetzen würde und deshalb schien es ratsam, nach dem Abdestillieren des Alkohols den mit Wasser von dem Chlornatrium befreiten Tricarbonsäureester direkt mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen. Dabei schied sich bald das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz der Tricarbonsäure ab; der Alkohol wurde nun abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb im Kolben eine dickflüssige Masse zurück, die nicht erstarrte. Da eine Reindarstellung der Ticarbonsäure kein Interesse hatte, auch infolge der grossen Neigung der Säure, Kohlensäure abzuspalten, keine ganz einfache Operation war, wurde die Säure direkt zur Darstellung der zweibasischen Isoamylbernsteinsäure verwendet.

Isoamylbernsteinsäure.

Die Säure spaltete beim Erhitzen in einem Destillierkölbchen zuerst reichlich Kohlensäure und Wasser ab, und dann destillierte in die gewechselte

Vorlage ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Gegen kaltes Wasser war es ziemlich beständig, von heissem dagegen wurde es sehr leicht aufgenommen. Dieser ölige Körper reagierte neutral und war sehr wahrscheinlich das Anhydrid der durch Kohlensäureabspaltung aus der Tricarbonsäure gebildeten zweibasischen Säure. Um nun aus diesem die Säure selber zu gewinnen, wurde es in wenig Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation über Schwefelsäure in einen Exsikkator gestellt. Erst nachdem im Vakuum fast die ganze Wassermenge verdunstet war, begann die dickflüssige Masse langsam von einem Punkte aus zu erstarren und im Verlaufe eines Tages war an Stelle des dicken Syrups ein harter krystallinischer Kuchen getreten. Dieser war völlig löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und zwar so leicht, dass erst nach gänzlicher Vertreibung allen Lösungsmittels wieder eine Krystallisation eintrat.

Nun wurde versucht, aus einem Gemische von Lösungsmitteln die Säure besser krystallisiert zu erhalten. Sie wurde in einem Kölbchen in warmem Benzol gelöst, die Lösung erkalten gelassen und zu derselben so lange Lygroïn hinzugesetzt, bis eine entstehende Trübung gerade noch beim Umschütteln verschwand; das Kölbchen wurde verschlossen und an einen kühlen Ort gestellt.

Nach Verlauf eines Tages hatte sich an den Wänden des Gefässes eine weisse Kruste von krystallinischem Aussehen abgesetzt, die abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wurde. Aus dem Filtrate

konnte durch successives Hinzusetzen von wenig Lygroïn fast die ganze Menge der gelösten Substanz ebenso krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt aller dieser Abscheidungen lag übereinstimmend bei 75°—76°.

Die Proben schmolzen glatt bei dieser Temperatur, blieben aber beim Erkalten noch sehr lange flüssig und krystallisierten schliesslich nur zum Teile wieder aus.

Eine Analyse der Säure gab für Isoamylbernsteinsäure passende Zahlen.

0,3095 gr Säure gaben 0,6512 gr CO_2 und 0,2406 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{26}O_4$	Gefunden
C = 57,44 %	C = 57,40 %
H = 8,51 %	H = 8,64 %

Die Isoamylbernsteinsäure ist entgegengesetzt ihren niederen Homologen sehr leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, hat dagegen mit jenen die Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol und die Unlöslichkeit in Lygroïn gemein. Erhitzt man die Säure nur wenig über ihren Schmelzpunkt, so tritt Gewichtsabnahme ein; beim Erkalten erstarrt die Säure fast ganz wieder. Steigert man dagegen die Temperatur auf 100°, so ist die Gewichtsabnahme eine nahezu stetige. Sie betrug in einem Falle, wo das Erwärmen auf diese Temperatur längere Zeit fortgesetzt worden war, 45 % der angewandten Menge Säure und die auf dem Schälchen zurückgebliebene geschmolzene Masse erstarrte nicht wieder.

Hier konnte nun zweierlei vor sich gehen, entweder sublimierte die Säure, oder, was wahrscheinlicher war, sie zerfiel beim Erwärmen über ihren

Schmelzpunkt in Wasser und Anhydrid, und letzteres verflüchtigte sich mit dem Wasser.

Um dies zu ergründen, wurde folgender Versuch gemacht.

1 gr Säure wurde in ein knieförmig gebogenes Rohr gebracht, die Wände desselben sorglich von anhaftenden Säureteilchen befreit, und der die Säure enthaltende Teil in einem Paraffinbade auf 75° erwärmt; die Masse schmolz, doch war selbst nach 8 stündigem Erwärmen in dem kälteren Teile noch kein Anflug zu bemerken; beim Erkalten schied sich die Säure fast ganz wieder krystallisiert aus. Die Temperatur des Bades wurde jetzt auf 100° gesteigert, und nun trat nach 5 stündigem Erhitzen an dem kälteren Teile der Röhre an zwei Stellen ein Beschlag auf, der sich langsam vermehrte. Dem entfernteren konnte man unschwer ansehen, dass er aus Wasser bestand, während der andere von oeliger Beschaffenheit und wohl das Anhydrid war. Diese Annahme darf wohl als richtig gelten, denn beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Masse nur sehr langsam, während die oeligen an der Röhrenwand hängenden Tröpfchen überhaupt nicht fest wurden.

Zur Charakterisierung der Säure wurden folgende Salze dargestellt.

Salze der Isoamylbernsteinsäure.

Baryumsalz.

2 gr Säure wurden in Wasser gelöst, mit Barytwasser genau neutralisiert und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Salz

als eine weisse sandige Masse aus, die beim Eindampfen sehr zunahm, sich aber beim Erkalten wieder völlig auflöste.

Das Salz ist in der Siedhitze schwer löslich in Wasser, und geht sofort zum grossen Teil in Lösung, sobald die Flüssigkeit nicht im Sieden gehalten wird.

Die Flüssigkeit wurde nun zur Trockne verdunstet, das Salz in kaltem Wasser wieder aufgelöst, filtriert, und dann in einer Kochflasche rasch eingedampft, wobei nach kurzer Zeit sich das Salz in Form eines weissen sandigen Niederschlages abschied. Dann wurde schnell filtriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate konnte bei weiterem Eindampfen noch mehr von dem Salze erhalten werden.

Nach dem Trocknen an der Luft war das Salz schön weiss und pulvrig.

Eine Analyse ergab folgendes.

0,2708 gr Salz verloren bei 130° 0,0080 H_2O = ½ Mol. H_2O und gab an 0,1894 gr Ba SO_4

Berechnet auf $C_9 H_{14} O_4 Ba + ½ H_2O$	Gefunden
42,41 % Ba	42,35 %
2,7 % ½ H_2O	3,04 %

Calciumsalz.

In derselben Weise, wie das Baryumsalz wurde das Calciumsalz dargestellt. Es zeigte genau dieselben Eigenschaften wie das Baryumsalz, nur ist es vielleicht ein wenig schwerer löslich in kaltem und heissem Wasser, und wasserfrei.

0,2311 gr Salz verloren bei 130° nicht am Gewicht und gaben 0,1663 Ca SO_4

Berechnet auf $C_9 H_{14} O_4 Ca$	Gefunden
17,69 % Ca	17,39 % Ca.

Silbersalz.

Die Säure wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak genau neutralisiert. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber schied sich ein weisser, flockiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der aber ziemlich lichtbeständig war.

0,2606 gr gaben 0,2601 CO_2, 0,0843 H_2O, 0,1403 Ag

Berechnet für $C_9 H_{14} O_4 Ag_2$	Gefunden
H = 3,48 %	H = 3,51 %
C = 26,86 %	C = 27,22 %
Ag = 53,73 %	Ag = 53,83 %

Jetzt waren die Eigenschaften der Isoamylbernsteinsäure bekannt, und man durfte hoffen, mit mehr Erfolg an die Trennung derselben von der bei der Reduktion unverändert gebliebenen Itaconsäure heranzutreten. Am geeignetsten hierzu schienen die Salze beider Säuren zu sein, die sich gegen kaltes Wasser verschieden verhielten. Während die Salze der Isoamylbernsteinsäure sich sehr leicht in der Kälte in Wasser auflösten, waren die Isobutylitaconsäuren Salze nur in sehr geringem Masse darin löslich.

Die wässerige Lösung des Gemisches von beiden Säuren wurde mit gereinigtem Barythydrat genau neutralisiert und zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salz wurde nun immer mit kleinen Mengen Wasser ausgezogen, die vornehmlich das Salz der Isoamylbernsteinsäure auflösten, während sie das Salz der Isobutylitaconsäure ungelöst zurückliessen. Nach 6—7 Ausschüttelungen verringerte sich die Menge des ungelöst gebliebenen Salzes nur noch sehr wenig, und deshalb wurden die wässerigen Lösungen zusammengegeben und eingedampft, während aus dem

zurückgebliebenen Salze die Säure in Freiheit gesetzt wurde. Nach dem Ausschütteln derselben mit Aether und Abdestillieren blieb sofort ein krystallisierter Körper zurück, der sich durch seinen Schmelzpunkt als fast reine Isobutylitaconsäure zu erkennen gab.

Das durch Eindampfen der wässerigen Lösungen erhaltene Salz wurde noch einigemale in derselben Weise mit kaltem Wasser behandelt, bis sich die ganze Menge desselben in wenig Auszügen klar auflöste. Die Lösung wurde dann zur Trockne verdunstet, die Säure aus dem Salze mit Salzsäure frei gemacht, und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben erstarrte die Säure im Vakuum jezt ziemlich rasch zu einer festen harten Masse. Sie wurde in Benzol gelöst und mit Ligroïn bis zur eben noch verschwindenden Trübung versetzt. Im Verlaufe eines Tages schied die Säure sich genau, wie die durch Synthese erhaltene, als eine weisse an den Gefässwänden haftende Masse aus, die abfiltriert, mit Ligroïn ausgewaschen und getrocknet wurde.

Sie schmolz ein wenig zu hoch, bei 76°—77°, ein Zeichen, dass noch immer nicht alle Itaconsäure entfernt sei. Trotz aller Versuche gelang es nicht, diese kleine Menge der ungesättigten Säure zu entfernen; ihre stete Gegenwart war zu erkennen daran, dass sich die Probe beim Schmelzen bräunte, während die reine Isoamylbernsteinsäure beim Schmelzen ungefärbt blieb. Dass diese bei der Reduktion der Isobutylitaconsäure entstandene Säure jedoch mit der Isoamylbernsteinsäure identisch ist, geht wohl unzweifelhaft aus ihrem völlig gleichen Verhalten gegen Lösungsmittel, wie aus der gleichen Löslichkeit ihrer Salze in Wasser hervor. Sie besass fast denselben

Schmelzpunkt, wie jene, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2541 gr gaben 0,5327 gr CO_2 und 0,1904 gr H_2O

Berechnet auf $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C = 57,44 %	C = 57,18 %
H = 8,51 %	H = 8,32 %

Reduktion der Isobutylcitraconsäure.

Die Säure wurde in Wasser gelöst und mit Natriumamalgam in saurer Lösung in der Kälte behandelt.

Auch hier machte sich der Einfluss der eingetretenen Isobutylgruppe recht fühlbar. Während die unsubstituierte Citraconsäure schon in sehr kurzer Zeit sich in Brenzweinsäure verwandelt hat, führt hier nur eine ziemlich lang anhaltende Reduktion zum Ziele.

4 gr Isobutylcitraconsäure brauchten die 20fache theoretische Menge Natrium als Amalgam, um völlig in die Isoamylbernsteinsäure überzugehen.

Mit Hülfe der Baryumsalze liess sich die mit Aether dem Reduktionsprodukte entzogene Säure leicht reinigen; sie schmolz nach dem Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn glatt bei 75—76°. Sowohl in Bezug auf ihre eigene Löslichkeit, wie die ihrer Salze verhielt sie sich genau, wie die durch Synthese und durch Reduktion aus der Isobutylitaconsäure hergestellte Säure.

Eine Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0,3833 gr Säure gaben 0,8091 gr CO_2 und 0,2945 gr H_2O

Berechnet für Isoamylbernsteinsäure $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C = 57,44 %	C = 57,57 %
H = 8,51 %	H = 8,53 %

Reduktion der Isobutylmesaconsäure.

In alkalischer Lösung setzt sie in der Kälte der Anlagerung zweier Wasserstoffatome denselben Widerstand entgegen, wie die Isobutylitaconsäure, nur Spuren waren nach geraumer Zeit umgewandelt worden. Ebenso lieferte eine Reduktion in alkalischer Lösung in der Wärme ein ungenügendes Resultat, da die grösste Menge Isobutylmesaconsäure unverändert zurückgewonnen wurde. Darum wurde auch sie in saurer Lösung in der Wärme genau, wie die Isobutylitaconsäure, reduziert. Auch hier trat der schon bei der Reduktion der Isobutylitaconsäure bemerkte oelförmige eigentümlich riechende Körper auf, und ebenso ging beim Destillieren der mit Aether der Reduktionsmasse entzogenen Säure mit Wasser jenes neutrale Oel über, über dessen Natur wir auch hier wegen seiner geringen Menge keinen Aufschluss gewinnen konnten.

Aus der im Kolben zurückgebliebenen Lösung der Säure wurde das Baryumsalz dargestellt und dieses durch Auflösen in der Kälte und Abscheiden in der Wärme gereinigt. Die aus dem in Salzsäure aufgelösten Salze mit Aether ausgeschüttelte Säure wurde in Benzol gelöst und mit Ligroïn bis zur eben noch verschwindenden Trübung versetzt. Die Säure schied sich wie die durch Synthese erhaltene Säure an den Gefässwänden als eine weisse krystallinische Kruste ab. Sie schmolz nach dem Abfiltrieren und Trocknen glatt bei 75°—76° und zeigte genau dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die durch Synthese dargestellte Isoamylbernsteinsäure.

Eine Analyse derselben ergab folgendes:

0,2818 gr Säure gaben 0,5919 gr CO_2 und 0,2211 gr H_2O

Berechnet für $C_9 H_{16} O_4$	Gefunden
C 57,44 %	57,28 %
H 8,51 %	8,71 %

Zersetzt man die Salze der Isoamylbernsteinsäure mit conc. Salzsäure, so scheidet sich sofort die Säure als ein farbloses Oel am Boden ab, das nicht krystallisiert; in verdünnter Salzsäure tritt eine solche Abscheidung nicht ein.

Ein eigentümliches Verhalten der Isoamylbernsteinsäure gegen kaltes Wasser bleibt noch zu erwähnen. Setzt man zu der im Vakuum bis zur Krystallisation eingedampften Lösung der Säure unter Umrühren kaltes Wasser hinzu, so entsteht ein weisser, sandiger Niederschlag, der sich bei erneutem Zusatze von kaltem Wasser noch vermehrt. In der Wärme löst dieser sich sehr leicht wieder auf, krystallisiert aber beim Erkalten der Lösung nicht wieder heraus, sondern die Lösung muss erst im Vakuum stark konzentriert werden, ehe wieder eine Abscheidung von Krystallen eintritt. Der weisse Niederschlag ist vielleicht als eine additionelle Verbindung von Säure und Wasser aufzufassen, die durch hinzubringen von kaltem Wasser ausgefällt wird.

Schluss.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefast, folgende:

1. Die Isobutylitaconsäure geht bei der trocknen Destillation zum Teil in ihr eigenes Anhydrid und zum Teil in das Anhydrid der Isobutylcitracon-

säure über, aus welchem mit Wasser die Isobutylcitraconsäure entsteht.

2. Diese wird durch Spuren von Brom in die isomere Isobutylmesaconsäure umgelagert.

Diese drei ungesättigten isomeren Säuren weisen im Grossen und Ganzen dieselben Beziehungen zu einander auf, wie ihre drei niederen Homologen.

3. Die Isobutylcitraconsäure geht beim Kochen mit Wasser nur spurenweise, beim Erhitzen damit auf 160° völlig in die Isobutylitaconsäure über.

4. Natronlauge wirkt in der Wärme auf die Isobutylcitraconsäure unter völliger Umwandlung in die Isobutylitaconsäure auf die Isobutylmesaconsäure unter teilweiser Verwandlung in die Isobutylitaconsäure ein.

5. Mit Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt giebt die Isobutylitaconsäure die Isobutylitamonobrombrenzweinsäure, die aber nicht isoliert wurde.

$$C_3H_7 - CH = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH_2 - COOH + BrH =$$

$$C_3H_7 - CHBr - \overset{\overset{COOH}{|}}{CH} - \overset{\overset{|}{COOH}}{CH_2}.$$

Diese giebt mit Wasser gekocht die Isobutylparaconsäure. Eine isomere Lactonsäure war nicht aufzufinden.

$$C_3H_7 - CHBr - \overset{\overset{COOH}{|}}{CH} - \overset{\overset{|}{COOH}}{CH_2} + H_2O =$$

$$C_3H_7 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - \underset{\underset{CO}{|}}{CH} - CH_2 + H_2O + HBr.$$

Wendet man anstatt der Bromwasserstoffsäure die Chlorwasserstoffsäure an, so resultiert ebenfalls die Isobutylparconsäure.

6. Natriumamalgam wirkt auf alle drei isomeren Säuren unter Bildung von Isoamylbernsteinsäure ein. Die Isobutylcitraconsäure geht schon in der Kälte in saurer Lösung in die gesättigte Säure über, während die Isobutylmesaconsäure zur völligen Umwandlung in die Isoamylbernsteinsäure einer längeren Einwirkung von Natriumamalgam in der Wärme bedarf. Die Isobutylitaconsäure setzte der Reduktion einen sehr energischen Widerstand entgegen; erst nach sehr langanhaltender Reduktion war es gelungen, sie in die gesättigte Säure überzuführen, die unzweifelhaft identisch ist mit der durch Synthese gewonnenen Isoamylbernsteinsäure.

$$C_3H_7 - CH = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH_2 - COOH + 2\,H = C_3H_7 - CH_2 - \overset{\overset{COOH}{|}}{CH} - CH_2 - \overset{|}{COOH}.$$

7. Die Isoamylbernsteinsäure geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über, das sich zugleich mit dem abgespaltenen Wasser verflüchtigt.

Lebenslauf.

Ich Karl Schirmacher wurde am 21. Dezember 1868 in Wilhelmshaven geboren als Sohn des Marine-Hafen-Baurats Alfred Schirmacher. Nach dem Krieg 1870—71 wurde mein Vater nach Kiel versetzt und ich trat in das humanistische Gymnasium ein, das ich im Frühjahr 1888 verliess.

Am 8. Mai 1888 wurde ich in Kiel an der Universität immatrikuliert und blieb dort 3 Semester. Im Herbste 1889 siedelte ich nach Strassburg über und liess mich am 24. Oktober 1889 daselbst an der Universität immatrikulieren, der ich bis jetzt als Studierender angehörte.

Im Wintersemester 1891 war ich auf den gütigen Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Kohlrausch am physikalischen Institute hierselbst als Hilfsassistent angestellt und seit dem 11. Oktober 1892 bekleide ich auf die freundliche Empfehlung von Herrn Prof. Dr. Fittig die Stelle eines Hilfsassistenten am chemischen Institute.

Meine Lehrer waren in Kiel

In Chemie: Ladenburg
» Physik: Karsten, Hagen
» Mineralogie: Lehmann
» Botanik: Reinke.

in Strassburg

In Chemie: Fittig, Rose, Wolf
» Physik; Kohlrausch, Cohn
» Mineralogie: Büking, Linck
» Geologie: Benecke
» Mathemadik: Krazer.

Diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.